

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

平4-36107

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成4年(1992)6月15日

C 03 C 10/04

6971-4G

発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 結晶化ガラスおよびその製造方法

⑯ 特 願 昭60-45123

⑰ 公 開 昭61-205637

⑱ 出 願 昭60(1985)3月6日

⑲ 昭61(1986)9月11日

⑲ 発 明 者 渋谷 武 宏 滋賀県野洲郡野洲町大字南桜130番地の145

⑲ 発 明 者 橋 部 吉 夫 滋賀県蒲生郡竜王町鏡1697番地

⑲ 発 明 者 高 木 雅 隆 滋賀県大津市鶴の里17番地の13

⑲ 出 願 人 日本電気硝子株式会社 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

審 査 官 吉 村 康 男

⑲ 参 考 文 献 特開 昭57-191252 (JP, A) 特公 昭51-25045 (JP, B2)

1

2

## ⑲ 特許請求の範囲

1 重量百分率で、少なくとも90%以上が、 $\text{SiO}_2$ 48.2~53.0%、 $\text{CaO}$ 35.9~44.0%、 $\text{MgO}$ 3.5~7.5%からなり、不純物10%以下よりなる組成を有し、且つ、 $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有しない結晶化ガラスであつて、多数の緻密なウオラスナイト ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) 結晶及びジオブサイト ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) 結晶がガラス中に分散した構造を有することを特徴とする結晶化ガラス。

2 不純物として  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaF}_2$ の何れか1種又は2種以上を10重量%以下含有する特許請求の範囲第1項記載の結晶化ガラス。

3 重量百分率で、少なくとも90%以上が、 $\text{SiO}_2$ 48.2~53.0%、 $\text{CaO}$ 35.9~44.0%、 $\text{MgO}$ 3.5~7.5%からなり、不純物10%以下よりなる組成を有し、且つ、 $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有しない、粒度が200メッシュ以下のガラス粉末を成形後、ガラス粉末焼成温度域で加熱し、次いで結晶析出温度域で加熱処理することを特徴とする結晶化ガラスの製造方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は、人工骨及び人工歯冠や人工歯根などの歯科材料として、また工業用材料としての種々の用途が期待される結晶化ガラス及びその製造方

法に関するものである。

従来、人工骨や歯科材料としては、銀、タンタル等の金属材料、コバルトクロム合金、チタン合金、ステンレス等の合金材料、ポリメチルメタクリレート、高強度ポリエチレン等の高分子材料が用いられてきた。しかしながら金属、合金材料は、強度的には優れているが、生体組織との親和性が悪く、長期間人体中で使用すると金属イオンが溶け出し、生体組織を害する恐れがあり、又高分子材料は生体内で安定はするが、強度が低く、骨と化学結合しないため、ごく限られた部分にしか使用できないうえ、製造時に未反応で残ったモノマーが溶出して生体組織を損う恐れがあつた。これに対し、アルミナセラミックス等のセラミック材料は、強度的に優れていると同時に生体親和性が良く、それから溶出した成分が人体に悪い影響を与える恐れも少ないため人工骨や歯科材料として注目されるようになってきた。しかしながらアルミナセラミックは骨と化学結合を作らないため、新生骨を浸入されるセラミックの穴の形状が適切でないと骨あるいはセラミックの一部に応力集中が生じ、骨が吸収されたりセラミックが破壊したりする恐れがあつた。そこで骨と化学結合をつくるセラミック材料として、これまでに $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系結晶化ガラスやアパタイト焼結体が考え出されたが、これらは機械的強度

(2)

特公 平 4-36107

3

が低いか、製造が容易でないといった欠点を有している。

また従来、精密部品や絶縁材料として工業用材料の分野にも結晶化ガラスが用いられている。一般に工業用材料として用いられる結晶化ガラスは、ガラスを均一溶解後、プレス、ブローイング、キャスティングあるいはロール基板等のガラス成形方法により所望の形状に成形した後、結晶化が進行する温度域で熱処理してガラスマトリックス中に結晶が分散した構造とすることを特徴とするが、従来の結晶化ガラスは、この結晶化工程でガラスが収縮を伴うため、寸法精度が悪かったり、又結晶化後切削、研磨等の加工を行うとカケやクラック発生を起し、大幅な強度低下をきたし、精密部品や後加工を必要とする部品への適用が困難であった。

本発明は、以上の欠点を解消すべくされたもので、人工骨や歯科材料として、また工業用材料として種々の優れた特性を有する結晶化ガラスおよびそれを容易に製造する方法を提供するものである。

本発明の結晶化ガラスは、重量百分率で、少なくとも90%以上が、 $\text{SiO}_2$  48.2~53.0%、 $\text{CaO}$  35.9~44.0%、 $\text{MgO}$  3.5~7.5%からなり、不純物10%以下よりなる組成を有し、且つ、 $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有しない結晶化ガラスであつて、多数の緻密なウオラストナイト ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) 結晶及びジオブサイト ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) 結晶がガラス中に分散した構造を有することを特徴としている。

また本発明の結晶化ガラス製造方法は、上記組成の200メツシュ以下の粒度のガラス粉末を成形後、予め所望の形状にプレス成形した緻密な予備成形体を作製した後、ガラス粉末焼結温度域で加熱し、次いで結晶析出温度域で加熱処理することを特徴とする。

こうして製造された結晶化ガラス製品は、空隙のない緻密な構造を有する上、結晶が各粉末粒子の内部で形成、成長すると同時に粉末粒子表面から内部に向かって成長するため、結晶が複雑にからみあつた結晶構造となる。この結果、強度が高く、しかも切削、研磨、切断等の加工を受けてもカケやクラックが発生せず、強度低下をきたすことなく機械加工性の良い結晶化ガラスが提供でき、複雑形状の人工骨への適用も容易となる。

4

また従来より提案されている $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{CaO}$ 系ガラスやアバタイト焼結体と異なり、本結晶化ガラスは、成分中に $\text{P}_2\text{O}_5$ を含有しなくても析出結晶の一種としてウオラストナイト結晶を析出させることによって生体の骨や歯と接着一体化させることに特徴がある。

つまり、ウオラストナイト結晶は、体液、即ち生理食塩水によく溶解し、材料表面近傍に $\text{Ca}^{++}$ イオンの濃度の高い層を形成させ、該イオンと体液中の $\text{HPO}_4^{--}$ や $\text{PO}_4^{--}$ イオンが結合して材料表面にアバタイトの結晶層を形成し、骨や歯と結合一体化する。

本発明の結晶化ガラスにおける緻密な結晶とは、ウオラストナイト及びジオブサイトの針状結晶であり、両者が複雑にからみあつた構造となり、結晶化ガラスの機械的強度を高める作用を有し、両結晶の相互作用によって機械的強度がより高く、切削や研磨工程でのカケやチッピングのない機械加工性の良好な結晶化ガラスが得られる。

本発明の結晶化ガラスの組成範囲を上記の様に限定したのは次の理由による。

$\text{SiO}_2$ が48.2%より少ない場合は、失透性が高く、ガラスの溶解、成形が困難となると同時に、ウオラストナイト結晶及びジオブサイト結晶が少量しか析出せず、53.0%より60%より多い場合は、融液の粘度が高くなり、ガラスの溶解が困難となる。

$\text{CaO}$ が35.9%より少ない場合は、ガラスが少量のウオラストナイト結晶及びジオブサイト結晶が少量しか析出せず、44%より多い場合は、失透性が高くなり、融液のガラス化が困難となる。

$\text{MgO}$ が3.5%より少ない場合は、熔融ガラスの粘度が高く、均一溶解が困難となり、またジオブサイト結晶が析出しなくなり、7.5%より多い場合は、失透性が高くなり、融液のガラス化が困難となる。

更に、上記組成以外にも不純物として10重量%より少ない量の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaF}_2$ の何れか1種又は2種以上を含有することが可能である。ただし、これらの添加成分の合計が10重量%より多い場合、あるいは $\text{P}_2\text{O}_5$ 等の他の成分を含む場合には、析出結晶の結晶量や種類が変化したり、機械的強度や機械加

(3)

特公 平 4-36107

5

6

工性が低下したりして好ましくない。

本発明の結晶化ガラスの製造方法においては、均一に熔融したガラスをボールミルのような粉碎機で200メツシュ以下の粉末にし、それを所定の形状にプレス成形した後、ガラス粉末焼結温度域で加熱、次いで結晶析出温度域で加熱処理することを特徴とする。前者の加熱処理は、気孔率が小さく機械的強度の大きい結晶化ガラスを得るため、また後者の加熱処理は、ガラスから多数の緻密な結晶、すなわちウオラストナイト及びジオブ

サイト結晶を析出させるために重要である。ガラスを200メツシュ以下の粒度の粉末にすることは、加熱処理により、気孔が少なく、しかもウオラストナイト、ジオブサイト結晶が微粒子で均一に析出した結晶化ガラスを得るために重要な\*

\*条件である。融液を直接所定の形状のガラスに成形し、これを加熱処理した場合には、ウオラストナイト結晶がガラス表面からのみ析出し、内部に亀裂の生じた機械的強度の低い結晶化ガラスしか得られない。

尚、ガラス粉末焼結温度域とは、熱収縮開始温度から同終結温度までの温度域であり、ガラス粉末成形体を一定速度で加熱し、その間の熱収縮を測定することにより求められる。

また結晶析出温度域とは、結晶析出による発熱開始温度から同終結温度までの温度域であり、ガラス粉末を一定速度で加熱し、その間の示差熱分析を行うことによつて求められる。

下記表1の本発明のガラスの実施例を示す。

表 1 実 施 例

組成 \ 試料No.	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	52.5	53.0	50.5	48.6	48.2	50.0	51.0	50.5
MgO	3.5	7.5	7.1	6.9	6.8	7.0	7.2	7.1
CaO	44.0	39.5	37.6	36.2	35.9	37.3	38.0	37.6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			4.8		4.5		1.9	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				4.6	2.8			
Na <sub>2</sub> O				2.8	0.9	1.9		
K <sub>2</sub> O				0.9	0.9			
BaO								2.9
ZnO						1.9		
TiO <sub>2</sub>							1.9	
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						1.9		
CaF <sub>2</sub>								1.9
曲げ強度 kg/cm <sup>2</sup>	2000	1900	1800	2000	1800	1900	2000	2000

上記表1の実施例のガラス試料は、次のように調製した。

実施例のガラス組成になるように調合したバッチを酸化物、炭酸塩、水和物あるいは弗化物の原料を用いて調製し、これらの白金るつぽに入れ、電気炉中で1400~1500℃で4時間熔融する。次に、これらの融液を水冷ローラーの間に流してリボン状ガラスとした後、粉碎して200メツシュ以

下の粒度の粉末とする。これらの粉末を所定の形に静水圧プレス成形した後、電気炉中で室温から1050℃まで30~60℃/hrの速度で加熱し、1050℃で2~10時間保持して焼結、結晶化させ、室温まで30~120℃/hrで冷却させる。

このような方法によつて製造される結晶化ガラスは、多数のウオラストナイト、ジオブサイト結晶が連続したガラス媒体中に析出した緻密な構造

(4)

特公 平 4-36107

7

8

を有する。

表 2 - 比較例

組成 試料 (重量%)	№ 2	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - CaO系 結晶化ガラス
SiO <sub>2</sub>	53	34
MgO	7.5	5
CaO	39.5	45
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	16
曲げ強度(kg/cm <sup>2</sup> )	1900	1800
析出結晶(%)		
アバタイト	—	35
ウオラストナイト	60	40
ジオブサイト	40	25
骨との接着強度(kg)	8	8

表 2 は表 1 の № 2 の試料と従来の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - CaO 系結晶化ガラスの比較例であり、曲げ強度、析出結晶の種類、骨との接着強度を示した。接着強度は、ガラスを 10×15×2 mm の板状に成形したものを兎の大腿骨の欠損部に挿入して 10 日間経過後骨と共に取り出して測定した。

№ 2 の結晶化ガラスは、従来のアバタイト結晶を析出する P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - CaO 系結晶化ガラスと比較して曲げ強度が 100 kg/cm<sup>2</sup> 高く、また 10 週間経過後においても周辺の組織に対し何ら害を示さず生体親和性に優れ、従来のものと同程度に骨と強固に接着することがわかる。

以上のように本発明の結晶化ガラスは、機械的強度、機械加工性に優れると共に骨と強固に接着し、特に複雑形状に人工骨材料として有用である。また歯根や歯冠等の歯科材料として用いる時にも同様の効果を期待できる。

更に本発明の結晶化ガラスは、工業用材料としても優れた電気絶縁性、誘電特性を兼ね備えているため、これ等の特性が要求される分野にも有用である。